

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-012473  
(43)Date of publication of application : 16.01.1998

(51)Int.Cl. H01F 41/02  
B22F 3/087  
H01F 1/053  
H01F 1/08

(21)Application number : 08-166442 (71)Applicant : HITACHI METALS LTD  
(22)Date of filing : 26.06.1996 (72)Inventor : UCHIDA KIMIO

TAKAHASHI MASAHIRO  
TANIGUCHI FUMITAKE

## (54) MANUFACTURE OF RARE-EARTH PERMANENT MAGNET

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method wherein a molding is efficiently deoiled and sintered in the manufacturing process of an R-Fe-B system permanent magnet in which a wet molding method is employed.

**SOLUTION:** R-Fe-B (wherein R denotes at least one of rare-earth elements including Y) system permanent magnet raw powder is pulverized into fine powder in the flow of N<sub>2</sub> gas or Ar gas with oxygen concentration not higher than 0.01%. The fine powder after pulverization is directly collected into mineral oil or synthetic oil which belongs to the 4th type 2nd petroleum group whose flash point is more than 21° C and less than 70° C specified in the Fire Service Act to make slurry. The slurry material is subjected to the wet molding in a magnetic field and, after the mineral oil or synthetic oil in a molding is removed by vacuum heating, the molding is sintered.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-12473

(43)公開日 平成10年(1998)1月16日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 F 41/02			H 01 F 41/02	G
B 22 F 3/087			B 22 F 3/02	H
H 01 F 1/053			H 01 F 1/04	H
1/08			1/08	B

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平8-166442	(71)出願人	000005083 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日	平成8年(1996)6月26日	(72)発明者	内田 公穂 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内
		(72)発明者	高橋 昌弘 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内
		(72)発明者	谷口 文丈 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内
		(74)代理人	弁理士 大場 充

(54)【発明の名称】 希土類永久磁石の製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、湿式成形法を用いたR-Fe-B系焼結型永久磁石の製造方法において、成形体を効率よく脱油・焼結する方法を提案する。

【解決手段】 酸素濃度が0.01%以下のN<sub>2</sub>ガス又はArガス気流中で、R-Fe-B (RはYを含む希土類元素のうちの1種類以上) 系永久磁石粗粉を微粉碎し、粉碎後の微粉を大気に触れさせずに直接1気圧における引火点が21°C以上で70°C未満の消防法で定めるところの第4類第2石油類に属する鉱物油あるいは合成油中に回収してスラリー化し、このスラリー化した原料を磁界中で湿式成形し、成形体中の鉱物油、合成油を真空加熱によって除去した後、成形体を焼結する。

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素濃度が0.01%以下のN<sub>2</sub>ガス又はArガス気流中で、R-F<sub>e</sub>-B（RはYを含む希土類元素のうちの1種類以上）系永久磁石粗粉を微粉碎し、粉碎後の微粉を大気に触れさせずに直接1気圧における引火点が21℃以上で70℃未満の消防法で定めるところの第4類第2石油類に属する鉱物油あるいは合成油中に回収してスラリー化し、このスラリー化した原料を磁界中で湿式成形し、成形体中の鉱物油、合成油を真空加熱によって除去した後、成形体を焼結することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高性能希土類永久磁石焼結体の製造に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 希土類永久磁石の高性能化の手段の内、低酸素化は磁気特性の改善に寄与する効果が大きいため、その方法については、長年に渡って研究が続けられており、多くの提案が形成されている。これらの提案の内、最近特に注目を集めている低酸素化技術として湿式成形法がある。この方法は、実質的な無酸素雰囲気下で希土類永久磁石用原料微粉を作製し、これを大気に触れさせることなくある種の鉱物油、合成油中に回収してスラリー状の原料とし、この原料を磁界中で湿式成形して成形体とし、一定の条件下で、成形体から油を除去した後これを大気に触れさせることなく直接焼結し、焼結体を製作するというものである。こうして得られた焼結体の含有酸素量は、それ以外の従来方法で製作された焼結体のものに比べ格段に少なく、このため高い磁気特性を実現することができる。

【0003】 湿式成形法で成形した成形体は、成形条件等によって含有量は異なるが、一般的には重量百分比率で2~20%の鉱物油、合成油、あるいは植物油又はこれらの2種類以上の混合から作られる混合油を含んでいる。従って成形体を焼結する前段階で、これら含有油を成形体から除去する必要がある。これは油の除去なしに直接焼結した場合、油に由来する炭素が希土類元素と反応して炭化物を形成し、これによって磁気特性の低下を招くからである。上記湿式成形に使用する鉱物油と合成油としては、例えば1気圧における引火点が70℃以上で200℃未満の消防法で定めるところの第3石油類に属し、かつ分留点が400℃以下の常温での動粘度が10cst以下、であるものが使用される（特願平7-214667号）。従って、成形体からこの様な鉱物油、合成油を除去するには、分留点近傍での温度で加熱する方法が効果的である。ただし、酸化しやすい希土類元素を多量に含有する成形体であるため、実質的な真空中あるいは非酸化性ガス雰囲気中で行う必要がある。また、脱油処理後の成形体は、酸化防止のための油が失われた状

態であるためその表面は酸素に対して活性になっている。従って、大気に触れることなく引き続き焼結する必要がある。しかし、大量生産において処理する成形体とそれに付随する容器、搬送機構からなる被加熱物の量が多く、これらの総熱容量が大きくなった場合には、第4類第3石油類に属する鉱物油、合成油の除去には長時間を要し、生産効率上問題があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来の提案10が持つ、以上の問題点を解決し、湿式成形法で成形した希土類永久磁石成形体を効率よく脱油・焼結する方法を提案しようとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明では酸素濃度が0.01%以下のN<sub>2</sub>ガス又はArガス気流中で、R-F<sub>e</sub>-B（RはYを含む希土類元素のうちの1種類以上）系永久磁石粗粉を微粉碎し、粉碎後の微粉を大気に触れさせずに直接1気圧における引火点が21℃以上で70℃未満の消防法で定めるところの第4類第2石油類に属する鉱物油あるいは合成油中に回収してスラリー化し、このスラリー化した原料を磁界中で湿式成形し、成形体中の鉱物油、合成油を真空加熱によって除去した後成形体を焼結して焼結体とすることを特徴とする。消防法で定めるところの第4類第2石油類に属する鉱物油、合成油としては、具体的には灯油、軽油、キシレン、テレピン油などがあげられる。これらの鉱物油、合成油は、消防法に定めるところの第4類第3石油類に属する鉱物油、合成油に比べて分子量が小さく、蒸気圧も高いため、より低温で除去が可能である。真空加熱による鉱物油、合成油の除去では、加熱効率が悪く、脱油処理に長時間を要するのが欠点であるが、処理量が多い大量生産ではこの問題がより顕著となる。第4類第2石油類に属する鉱物油、合成油の使用によって、より低温で即ちより短時間で除去可能となり、大量生産に適した製造方法となる。以上の第4類第2石油類に属する鉱物油、合成油を含有した成形体からの油の除去方法に特に制限は無いが、真空加熱の温度としては40~120℃が望ましい。加熱温度が40℃未満では、除去効率が低下する。また、120℃より高い加熱温度は、大量処理の場合長時間を要するため好ましくない。真密度としては5×10<sup>-1</sup>torr以下、より好ましくは5×10<sup>-2</sup>torr以下が望ましい。また、上記真空加熱においては、脱油処理時間はさらに短縮するために、加熱開始から成形体の品温がある段階に達するまでの間、脱油室にアルゴン等の不活性ガスを導入して伝熱性を高め、その後所定の温度に達し保持する時間を上記真密度下で真空加熱することもできる。油が除去された成形体は、大気に触れさせることなく、直接焼結される。この場合の焼結条件も特に限定されるものではなく、特に焼結温度は永久磁石の組成によって選定されるものであるが、一般に焼結温度は50

3

1000～1150℃の範囲とされる。また、真空焼結を採用する場合には、その真空度は  $5 \times 10^{-3}$  torr 以下、より好ましくは  $5 \times 10^{-4}$  torr 以下とされる。Ar 雰囲気での焼結も、場合によっては採用される。第4類第2石油類に属する鉱物油、合成油選択のもう一つの利点は、第4類第3石油類に属する鉱物油、合成油に比べて分子量が小さいため、焼結後の残留炭素量の水準がより少なくなるという点である。これは永久磁石の保磁力の安定化に、極めて有利となる。本発明では、微粉碎にジェットミルを用いることが好ましい。微粉碎での粉碎媒体である N<sub>2</sub>ガス又は Ar ガス中の酸素濃度は 0.0 1% 以下、好ましくは 0.005% 以下、さらに好ましくは 0.002% 以下とされる。酸素濃度が 0.01% より多い場合、粉碎中の微粉の酸化が激しくなり、最終的に得られる焼結体中の酸素量が多くなって、良好な保磁力が得られない。粉碎後の微粉は、ジェットミル等の微粉碎装置の微粉排出口に設置された第2石油類に属する鉱物油あるいは合成油中に、大気触れさせずに直接回収され、スラリー化される。微粉の表面は鉱物油あるいは合成油によって被覆され、大気と遮断されるため、スラリー状の原料を大気中で取りあつかっても酸化は防止される。この様にして作製したスラリー状の原料を磁界中で湿式成形し、得られた成形体を前述した除去条件下で脱油処理し、次いで焼結することによって、酸素量と炭素量が共に少ない高磁気特性を有する希土類永久磁石焼結体を製造することができる。本発明における R-F<sub>e</sub>-B 系永久磁石の組成は、特定のものに限定されるものではないが、低い焼結体酸素量、炭素量という本発明の効果をより発現させるためには、希土類元素の含有量は重量百分比率で 28.0～31.5%、より好ましくは 28.5～30.5% とする必要がある。希土類元素の含有量が 28.0% 未満では、保磁力が低下する。また、31.5% より多い場合には、残留磁束密度 B<sub>r</sub> が低下する。また、B の含有量は重量百分比率で 0.9～1.5%、より好ましくは 0.95～1.2% とされる。B の含有量が 0.9% 未満では保磁力が低下する。また、1.5% より多い場合には、残留磁束密度 B<sub>r</sub> が低下する。さらに、Fe の一部を Co、Al、Nb、Ga、Cu の元素の内の少なくとも一種類以上によって置換することができる。置換後の各元素の含有量は、永久磁石焼結体の組成全体に対する重量百分比率で Co は 0.5～5.0%、Al は 0.02～0.3%、Nb は 0.2～2.0%、Ga は 0.02～0.2%、Cu は 0.02～0.2% であることが好ましい。本発明でジェットミル粉碎に供する R-F<sub>e</sub>-B 系永久磁石粗粉の製造方法も、特に限定されるものではない。最終的に得ようとする永久磁石焼結体の組成を溶解組成として、铸造法でインゴットを作製し、これを所定の粒度まで粉碎して使用する。必要に応じて、インゴットに熱処理を施す、水素吸蔵処理を施すなどを行い、粉碎性を高める方

4

法も採られる。また、急冷法のいわゆるストリップキャスト法で、所定組成を有する薄帯状の合金を作製し、これを所定の粒度まで粉碎して使用してもよい。この場合も、必要に応じて、薄帯状合金に熱処理や水素吸蔵処理が施される。またさらに組成の異なる 2 種類以上のインゴットや薄帯状合金を用意し、これらを上記の方法で粗粉化した後、最終的に得ようとする永久磁石焼結体の組成になるように、これらの粗粉を混合して組成を調整し、粉碎用の粗粉とすることもできる。

## 10 【0007】

【発明の実施の形態】以上本発明の焼結炉の詳細を説明した。以下は実施例によって、その効果を明らかにする。なお、本発明はこの実施例によってその範囲を制約されるものではない。

【0008】(実施例 1) 重量百分比率で Nd 22.5%、Pr 6.3%、Dy 1.0%、B 1.0%、Co 2.2%、Al 0.08%、Co 0.01%、Oo 0.12%、No 0.007% 残部 Fe からなる Nd-Fe-B 系原料粗粉を酸素濃度が 0.001% の窒素ガス中でジェットミル粉碎し、これを粉碎機の微粉排出口に設置した容器中の軽油中に大気に触れさせることなく直接回収してスラリー状原料とした。この原料を磁界中で湿式成形し、5.0 mm × 5.0 mm × 1.0 mm (110 g/ケ) の成形体とした。この成形体中には、重量百分率で 10% の軽油が含有されていた。この成形体合計 110 kg と、これを設置する容器、搬送機構を合せ、総重量 250 kg の被加熱物とした。この被加熱物を図 1 の焼結炉の片側の成形体保管室 1 に設置し、真空排気後、同じく真空排気されている脱油室 2 に搬送した。内部加熱ヒーター、外部加熱ヒーターを通電して、それぞれ被加熱物と脱油室内壁を加熱した。真空排気を継続しながら内部加熱ヒーターにて加熱を続けたところ通電開始から 3 時間後に成形体温度は 1000℃ に達した。この時の脱油室内壁面の温度は 1200℃ であった。この段階での脱油室内の真空度は  $4 \times 10^{-2}$  torr であった。後の調査では、蒸発した油による室内の汚染は見られなかった。脱油処理が終了した被加熱物をあらかじめ真空排気してある調整室 3 を経由して焼結室 4 に搬送した。焼結室では真空排気の条件下で昇温を開始し、2 時間後に成形体の温度は 1090℃ に達した。この時の室内的真空度は  $5 \times 10^{-4}$  torr であった。この温度で 3 時間保持した後加熱を停止し、成形体の温度が 900℃ に達した時点で、あらかじめ真空に排気してあった冷却室 5 に搬送した。冷却室ではヘリウムガスを被加熱物に吹き付け、強制的に冷却した。3 時間後被加熱物を炉外へ出爐した。焼結体は良好な形態であり、その分析値は重量百分比率で Nd 22.5%、Pr 6.3%、Dy 1.0%、B 1.0%、Co 2.2%、Al 0.08%、Co 0.05%、Oo 0.15%、No 0.055% 残部 Fe であった。焼結体密度は 7.62 g/cc であった。この焼結体を熱処理し、その磁気特性を測定

5

したところ、 $B_{r13.9KG}$ 、 $iHc14.4KOe$ 、 $(BH)m46.3MGOe$ という良好な値が得られた。上記ロットを追う形で、同一内容の成形体を同量、この焼結炉の他の1系統の脱油室で処理し、以降の工程も同一の手順を行った。こちらの処理ロットについても良好な結果を得た。

【0009】(実施例2) 重量百分比率で $Nd23.5\%$ 、 $Pr4.3\%$ 、 $Dy1.8\%$ 、 $B1.1\%$ 、 $Co2.2\%$ 、 $Al0.12\%$ 、 $Ga0.1\%$ 、 $Cu0.1\%$ 、 $Co.02\%O0.014\%$ 、 $NO.008\%$ 残部FeからなるNd-Fe-B系原料粗粉を酸素濃度が $0.0005\%$ のアルゴンガス中でジェットミル粉碎し、これを粉碎機の微粉排出口に設置した容器中の灯油中に、大気に直接触れさせることなく直接回収して、スラリー状原料とした。この原料を実施例1と同一の条件で湿式成形し、 $50mm \times 50mm \times 10mm$ の成形体を合計16.5Kg準備した。容器と搬送機構を合わせて合計330Kgの被加熱物を構成し、図2に示す焼結炉の成形体保管室7、調整室8を経由して脱油室9の一方に搬入した。脱油室では、真空排気を停止した後アルゴンガスを $650mmHg$ まで導入し、これを攪拌しながら、内部加熱ヒーター、外部加熱ヒーターを通電して、それぞれ被加熱物と脱油室内壁を加熱した。成形体の温度が $45^{\circ}C$ に到達した段階で、再度真空排気を行い、先に導入したアルゴンガスを除去した。この時の脱油室内壁面の温度は $80^{\circ}C$ であった。真空排気を継続しながら内部加熱ヒーターにて加熱を続けたところ通電開始から2時間後に成形体温度は $80^{\circ}C$ 、室内の真空度は $3 \times 10^{-2}torr$ に到達した。この時の脱油室内壁面の温度は $120^{\circ}C$ であった。後の調査では、蒸発した油による室内の汚染は見られなかった。被加熱物を再び調達室8を経由して焼結室10に搬送し、実施例1と同様の手順で焼結した。昇温開始後3時間で成形体の温度が $1080^{\circ}C$ に達したため、この温度で4時間保持し焼結した。 $1080^{\circ}C$ での炉内の真空度は $4 \times 10^{-4}torr$ であった。通電停止後焼結体の温度が $900^{\circ}C$ に達したのを確認後、冷却室11に搬送し、実施例1と同じ方法で強制冷却した。被加熱物はこの4時間後、炉外に出炉した。焼結体は良好な焼結形態であり、その分析値は $Nd23.5\%$ 、 $Pr4.3\%$ 、 $Dy1.8\%$ 、 $B1.1\%$ 、 $Co2.2\%$ 、 $Al0.12\%$ 、 $Ga0.1\%$ 、 $Cu0.1\%$ 、 $Co.02\%O0.017\%$ 、 $NO.006\%$ 残部Feであった。この焼結体の密度は $7.61g/cc$ であった。焼結体を熱処理し、その磁気特性を測定したところ、 $B_{r13.6KG}$ 、 $iHc15.9KOe$ 、 $(BH)m44.8MGOe$ という良好な値を得た。このロットを追う形で、同一内容の成形体の同量からなる第2ロットを用意し、これを図2の焼結炉のもう一方の脱油室で処理し、以降の工程も同一の手順を行った。その結果、上記と同じく、良好な結果を得た。

6

【0010】(実施例3) 重量百分比率で $Nd25.5\%$ 、 $Dy4.5\%$ 、 $B1.1\%$ 、 $Nb0.25\%$ 、 $Al0.08\%$ 、 $Co2.0\%$ 、 $Ga0.08\%$ 、 $Cu0.1\%$ 、 $Co.01\%$ 、 $OO.14\%$ 、 $NO.007\%$ 残部FeからなるNd-Fe-B系原料粗粉を酸素濃度が $0.0001\%$ 以下(検出限界以下)の窒素ガス中でジェットミル粉碎し、これを粉碎機の微粉排出口に設置した容器中の灯油中に、大気に直接触れさせることなく直接回収して、スラリー状原料とした。この原料を実施例1と同一の条件で成形し、 $50mm \times 50mm \times 10mm$ の成形体を合計50Kg準備した。容器と搬送機構を合わせて合計170Kgの被加熱物を構成し、図3に示す焼結炉の成形体保管室13に設置し、真空排気後脱油室14に搬送した。脱油室では、実施例1と同一の手順で脱油処理を行い、通電開始から1時間後に成形体の温度は $60^{\circ}C$ 、室内の真空度は $3 \times 10^{-2}torr$ に到達した。この時の、脱油室内壁面の温度は $120^{\circ}C$ であった。後の調査では、蒸発した油による室内の汚染は見られなかった。脱油処理後、被加熱物を焼結室15に搬送し、真空排気下で昇温した。昇温開始後1.5時間で、成形体の温度は $1090^{\circ}C$ 、炉内真空度は $5.0 \times 10^{-4}torr$ に到達した。この温度で2時間保持した時点で真空排気を停止し、炉内にアルゴンガスを $500mmHg$ になるまで導入し、次いで焼結温度を $1100^{\circ}C$ まで上昇した。この温度で2時間保持した後、通電を停止した。この間、炉内アルゴンガスの内圧が $500mmHg$ を越えないよう、排気系16、17で自動制御を行った。通常停止後焼結体の温度が $900^{\circ}C$ 以下に達したのを確認し、冷却室18に搬送し、実施例1と同様に強制冷却した。被加熱物は2時間後、炉外へ出炉した。焼結体は良好な焼結形態であり、その分析値は $Nd25.5\%$ 、 $Dy4.5\%$ 、 $B1.1\%$ 、 $Nb0.25\%$ 、 $Al0.08\%$ 、 $Co2.0\%$ 、 $Ga0.08\%$ 、 $Cu0.1\%$ 、 $Co.04\%$ 、 $OO.18\%$ 、 $NO.06\%$ 、残部Feであった。この焼結体の密度は $7.64g/cc$ であった。焼結体を熱処理し、その磁気特性を測定したところ、 $B_{r12.9KG}$ 、 $iHc22KOe$ 、 $(BH)m40.1MGOe$ という良好な値を得た。このロットを追う形で、同一内容の成形体の同量からなるロットを用意し、これを図3の焼結炉で順次上記と同一条件で処理したところ、全てのロットにおいて、上記と同じく良好な結果が得られた。

## 【0011】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明によって、油を多量に含む希土類磁石成形体を大量に効率良く脱油・焼結処理することが可能である。これによって、含有酸素量と炭素量が少なく高い磁気特性を有する希土類永久磁石が工業的に量産できることになり、その意義は真に大きい。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するための焼結炉の平面図の1例

である。

【図2】本発明を実施するための焼結炉の平面図の他の1例である。

【図3】本発明を実施するための焼結炉の平面図の別の1例である。

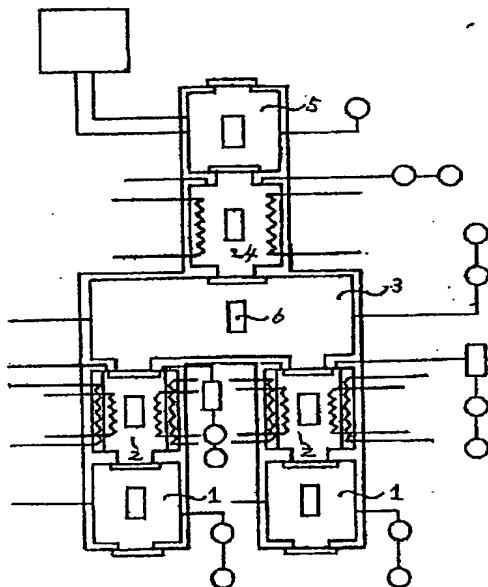
【符号の説明】

1 成形体保管室、2 脱油室、3 調整室、4 焼結室、5 冷却室、6 被加熱物、7 成形体保

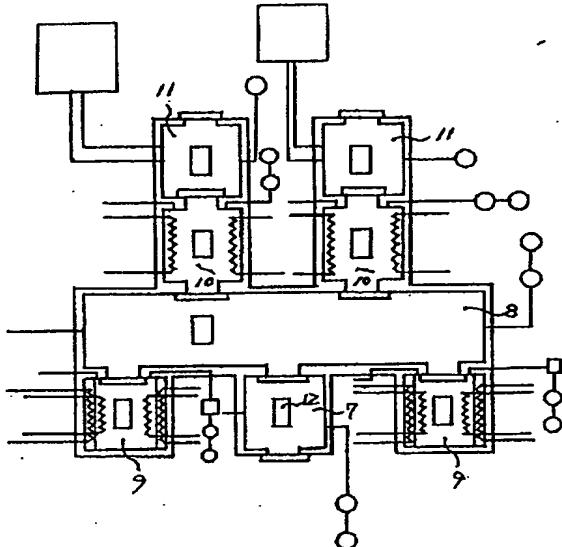
管室、8 調整室、9 脱油室

10 焼結室、11 冷却室、12 被加熱物、13 成形体保管室、14 脱油室、15 焼結室、16 メカニカルブースタポンプ、17 ロータリーポンプ、18 冷却室、19 被加熱物、20 導入ガス配管、21 加熱ヒータ、22 ロータリーポンプ、23 加圧冷却装置、24 断熱扉、25 メカニカルブースターポンプ、26 ロータリーポンプ

【図1】



【図2】



【図3】

